

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07229062
PUBLICATION DATE : 29-08-95

APPLICATION DATE : 06-07-94
APPLICATION NUMBER : 06154602

APPLICANT : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD;

INVENTOR : HARADA JUNJI;

INT.CL. : D06M 14/28 B32B 27/12 B32B 27/30 C08F290/06 C08J 5/10 D21H 19/24

TITLE : MOISTURE ABSORBING AND DESORBING SHEET

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a moisture absorbing and desorbing sheet having a large amount of water absorbed and desorbed and characteristics of high water vapor absorbing and desorbing rate.

CONSTITUTION: An acrylic acid containing a carboxyl group neutralized with a metal ion is mixed with at least one or more selected from (1) a polyalkylene glycol diacrylate, (2) a hydroxyalkyl acrylate and (3) an amine compound containing one or more (meth)acryloyl groups in the weight ratio of 99/1-25/75 to give a resin composition, which is polymerized and cross-linked by irradiation and supported on a sheet to give a moisture absorbing and desorbing sheet. This moisture absorbing and desorbing sheet is suitable for uses such as a water absorbing material for a humidifier, a water absorbing material for condensation, a separator for an air conditioning heat exchange, etc., and has a high industrial value.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-229062

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 14/28				
B 3 2 B 27/12		8413-4F		
27/30	A	8115-4F		
			D 2 1 H 1/34	J
			D 0 6 M 14/28	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-154602	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月6日	(72) 発明者	若浦 資治 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-167763	(72) 発明者	原田 純二 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)7月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-219775		
(32) 優先日	平5(1993)9月3日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-290772		
(32) 優先日	平5(1993)11月19日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸放湿性シート

(57) 【要約】

【目的】 吸脱湿量が多く、且つ吸脱湿速度が速い特性を有する吸放湿性シートを提供する。

【構成】 カルボキシル基が金属イオンにより中和されたアクリル酸と、①ポリアルキレングリコールジアクリレート、②ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに③(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを99/1~25/75の重量比で混合した樹脂組成物を放射線照射により重合架橋を行うことで担持してなることを特徴とする吸放湿性シート。

【効果】 吸湿量が多く、又、吸湿及び脱湿の速度も優れた特性を有する。又、これらの特性を有することから、加湿器用吸水材、結露吸水材、空調熱交換用セパレーター等、種々の用途に適しており、工業的価値の高いものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基の一部又は全部を金属イオンにより中和されたアクリル酸と①ポリアルキレングリコールジアクリレート、②ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに③（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを、99/1～25/75の重量比で混合した樹脂組成物で、支持体に該樹脂組成物を放射線照射により重合架橋して担持させてなることを特徴とする吸放湿性シート。

【請求項2】 （メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有するアミン化合物が、第4級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項1記載の吸放湿性シート。

【請求項3】 樹脂組成物100重量部に対し、1～5重量部のスメクタイトを混合したことを特徴とする請求項1又は2記載の吸放湿性シート。

【請求項4】 支持体が、繊維構造体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の吸放湿性シート。

【請求項5】 繊維構造体が、湿式抄造法により抄造された不織布であることを特徴とする請求項4記載の吸放湿性シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸放湿性シートに関するものである。更に詳しくは、吸湿及び脱湿速度が速く、又、吸湿及び脱湿量が多い優れた吸湿特性を示し、且つ、水洗処理を行っても吸湿成分が流失しない吸湿成分の保持性が優れた特性を示し、加湿器用吸水材、結露吸水材、空調用熱交換用セパレーター等に有効に用いられる吸放湿性シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、空気中の湿度については、その調製に多くの手段がとられてきたが、特に、近年の湿度に係わる用途は、生活環境における居住空間、肌着等の衣類のように人間に直接係わる用途、極端に湿度を嫌う機器類への用途、高い湿度によって菌類が増殖するのを防止するための食品の包装等の用途に見られるように、多くの分野に及んでいる。

【0003】 湿度を低くするための手段としては、身近なものとして吸湿剤或は乾燥剤を使用する方法があるが、吸湿剤或は乾燥剤としては、例えば、シリカゲル、合成ゼオライト、硫酸ナトリウム、活性アルミナ、活性炭、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン等が挙げられる。又、これらをバルブや繊維と共に抄き込んだり、含浸させたりしたシート状のものも見受けられる。

【0004】 一方、吸湿性を有する繊維状のものとしては、例えば、特開平2-111484号公報、特開平2-111485号公報に記載されているような吸湿性複合繊維等があり、これら複合繊維を繊維集合体としてシ

2

ート状に加工することで、吸水性或は吸湿性シートとしている場合も見受けられる。しかし、これらのものは吸水性には優れているが、吸湿性という面では劣っていたり、放湿性に関してはほとんど有していないのに等しい、というのが現状であった。

【0005】 吸湿性と放湿性の両特性を併せ持つ繊維としては、特開平3-130416号公報に見られるような、芯鞘複合ポリエステル繊維がある。同公報のポリエステル繊維は、特定分子量のポリエチレングリコールを一定量ポリエステルと共重合したものであり、吸放湿特性を有する該ポリエステル繊維を開示している。又、特開平2-84565号公報等には、吸放湿性合成繊維が記載されている。同公報の合成繊維は、合成繊維（ポリエステル等）にセルロース超微粉末を繊維表面に固着させたものであり、吸放湿特性を有する合成繊維を開示している。

【0006】 しかしながら、上記のような合成繊維は、吸湿性があるとはいえ、前述の吸湿剤や乾燥剤に比べると、その吸湿性は極めて低いため、衣類、シーツ等の中でも特に吸湿性が要求されるような分野への進出は、限定されているのが現状である。又、合成繊維に吸湿剤等の素材をブレンド或は固着させて吸湿性を得る方法も考えられているが、この方法で得られる吸湿性には限界がある。

【0007】 一方、加湿器、空調設備等の用途としてシート状の形態を有するものには、主に、フェノール樹脂含浸タイプ、ガラスファイバーを使用したもの等が見受けられる。しかし、これらには、更なる吸湿量や吸水性が望まれている他に、使用場所から生じる防かび性・抗菌性等の特性が要求され、更に、人体に対する有害性の除去等、未だ問題があり、改良が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の各種問題点について検討し、吸湿性と放湿性を併せ持つ、優れた吸放湿性シートを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題を解決する手段を鋭意研究した結果、本発明の吸放湿性シートを発明するに至った。

【0010】 即ち、カルボキシル基の一部又は全部を金属イオンにより中和されたアクリル酸と①ポリアルキレングリコールジアクリレート、②ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに③（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを、99/1～25/75の重量比で混合した樹脂組成物で、支持体に該樹脂組成物を放射線照射により重合架橋して担持させてなることを特徴とする吸放湿性シートの発明である。

【0011】 又、（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物としては、第4級アンモニウム塩であ

ることが好ましい。

【0012】又、樹脂組成物100重量部に対し、1～5重量部のスメクタイトを混合して使用することが好ましい。

【0013】又、支持体が、繊維構造体であることを特徴とするものであり、該繊維構造体は、湿式抄造法により抄造された不織布であることが好ましい。

【0014】以下、本発明の吸放湿性シートについて、詳細に説明する。なお、本発明では、電子線と紫外線をまとめて放射線と称する。

【0015】本発明において、親水性の官能基を支持体を構成する分子に重合架橋させることにより、支持体に化学的親水性を付与する。本発明では、親水性の大きい官能基であるカルボキシル基を有するアクリル酸を主成分として使用する。しかしながら、アクリル酸のみを放射線照射により支持体に担持させて吸放湿性シートを作製しても、吸湿量が充分ではないことや、一度吸水或は水洗すると、担持させたアクリル酸成分が支持体から流失してしまい、乾燥して再び吸放湿性シートとして使用しても、十分な吸湿性が得られないという、吸湿成分の保持性に問題があった。

【0016】アクリル酸は、低粘度の液体であるために、支持体全般にアクリル酸を均一に塗布もしくは含浸するのは困難となる。一般に、低粘度の樹脂を支持体に塗布もしくは含浸させる場合には、樹脂に増粘剤、バインダー、或は界面活性剤を混合し、適切な粘度に調整する方法が採られる。その際の増粘剤、バインダー、或は界面活性剤としては、樹脂の性能を損なうことなく増粘或はバインダー機能、もしくは樹脂の界面活性化を発現する物質を選択する必要がある。

【0017】本発明では、アクリル酸と、放射線照射を行うことで架橋反応し網目構造を形成することで支持体との接着特性に優れる、①ポリアルキレングリコールジアクリレート、②ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに③(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを、99/1～25/75の重量比で混合して使用することで、上記問題が解決できることを見出した。

【0018】本発明で用いる、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、及び(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物は、それ自身が吸水性を有するだけでなく、アクリル酸と混合することで会合体を形成し、支持体に対して優れた接着特性を示すことを見出した。

【0019】本発明で用いるポリアルキレングリコールジアクリレートは、分子鎖中に多数のアルキレンオキサイド構造を有することから、又、ヒドロキシアルキルアクリレートは、分子鎖中にヒドロキシル基を有することから、又、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物は、アンモニウム誘導体であるアミン系官能

基を有することから、どれも優れた吸水性を示し、上記範囲内でアクリル酸と混合して使用することで、優れた吸湿及び吸水性能を発現させることができる。

【0020】又、本発明の吸放湿性シートにおいて、吸湿或は吸水した水分を保水するのは、分子鎖の網目構造内である。(メタ)アクリロイル基を有するポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、及びアミン化合物を混合して使用すると、放射線照射することにより、(メタ)アクリロイル基間で架橋反応するので網目構造が得られ易いという点で好ましい。網目構造が複雑になると、支持体組織或は構成分子鎖との交絡が得られ易くなり、又、架橋により被膜強度も増大し、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、もしくは(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物のバインダー性に加えた接着性の向上が得られることが判明した。従って、本発明の吸放湿性シートは、優れた吸湿或は吸水性を示すだけでなく、吸水或は水洗させて乾燥させても、吸放湿性が衰えることなしに再使用することができる。

【0021】アクリル酸と親和性が高く、吸水性を有する樹脂としては、ポリアルキレングリコール(ポリアルキレンオキサイド)等も、ポリアルキレングリコールジアクリレートと同様の性能を示すが、ポリアルキレングリコールジアクリレートと比べ、支持体に重合架橋させる際の重合率を高くするのが困難であり、1度吸水、乾燥させることで、親水成分が流出してしまい、繰り返し使用毎に吸湿性能が劣化してしまうという欠点があった。

【0022】一方、本発明において使用されるポリアルキレングリコールジアクリレートは、ポリアルキレングリコールの末端の水酸基がアクリロイル基に置き換えられたものであるため、放射線照射によりアクリル酸或はアクリル酸水溶液を支持体に重合架橋させる際、ポリアルキレングリコールジアクリレートも共重合架橋し、接着性が向上するのみか、皮膜強度も強く、親水性も低下しないという優れた特徴がある。アクリル酸に混合されるポリアルキレングリコールジアクリレートは低分子量であっても使用でき、ポリアルキレングリコールジアクリレートの分子量については、制限されるものではない。

【0023】なお、本発明では、ポリアルキレングリコールジアクリレートと分子構造は全く同じであるが、製造法が異なることによりポリアルキレンオキサイドジアクリレートと称される化合物についても、使用するのに何等差し支えはなく、まとめてポリアルキレングリコールジアクリレートと称することとする。

【0024】本発明で用いられるヒドロキシアルキルアクリレートとは、アルキレンオキサイドとアクリル酸を原料としてエステル化することにより得られるものであ

り、アルキル鎖の長さ、構造及びヒドロキシ基の位置は限定されるものではない。具体的には、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等が挙げられる。商品名としては、HEA、HPA、4HBA（以上、大阪有機化学工業製）、HOA、HOP-A（以上、共栄社化学製）、4HBA（三菱化成製）等、又、試薬としてアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル（以上、東京化成工業製）等が挙げられる。

【0025】本発明で用いられる、分子鎖中に少なくとも一つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するアミン化合物におけるアミン化合物とは、アンモニアの誘導体として合成される化合物のことであり、例としては、アミノ基、アミド基、モルフォリノ基等の脂肪族アミン、或はアニリンの誘導体である芳香族アミン、ピペリジノ基、ピロリジノ基、ピロリドノ基等の複素環式アミン等の官能基を有する物質が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物の具体例としては、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、モルホリノエチルメタクリレート等の物質が挙げられる。商品名としては、DMAA、DMAEA、DMAPAA、ACMO（以上、（株）興人製）、DMA、MMA、EMA（以上、大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられるが、本発明で用いる（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物は上記に限定されるものではない。

【0026】本発明では、（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物を用いた場合、（メタ）アクリロイル基を有しているため、放射線照射によりアクリル酸を支持体に共重合させる際、（メタ）アクリロイル基を有するアミン化合物が共重合架橋することで、保水性や接着性が向上するばかりか、初期吸湿性（乾燥状態から吸湿を始める場合の吸湿速度）が良好で、皮膜強度も強く、親水性も低下しないという優れた特徴があることが判明した。

【0027】更に驚くべきことに、（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物が第4級アンモニウム塩である場合には、アクリル酸のみを支持体に担持した場合に比べて高い初期吸湿性を示すことが明となった。アミン系官能基が持つ吸水性に加え、アンモニウム塩構造がもたらすイオン性の吸水力が働くことによるものである。本発明で用いる、（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する第4級アンモニウム塩は、（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する第3級アミン化合物にハロゲン化アルキルを作用させることで得られる。具体的には、N、N-ジメチルアクリルアミドのハロゲン化アルキル塩、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのハロゲン化アルキル塩、

N、N-ジメチルアミノメタクリレートのハロゲン化アルキル塩等が挙げられる。商品名ではDMAEA-Q、DMAPAA-Q（以上、（株）興人製）、DQ-75（（株）共栄社製）等が挙げられるが、本発明で用いる（メタ）アクリロイル基を有する第4級アンモニウム塩は上記に限定されるものではない。

【0028】ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、及び（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物、の内から選ばれる1種を、アクリル酸に混合する際の配合が上記範囲より少ないと、十分なバインダー能力を発揮できず、支持体に均一にアクリル酸水溶液を塗布或は含浸することはできないばかりか、架橋密度が低くなるため十分な吸湿性が得られない。一方、上記範囲を超えて多いと、その架橋反応性から架橋密度が高くなりすぎること、保水空間を少なくしてしまうため、保水性及び吸湿性を制限してしまうことから好ましくない。

【0029】本発明では、アクリル酸に、①ポリアルキレングリコールジアクリレート、②ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに③（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを99/1～25/75の重量比で混合した樹脂組成物に、更に増粘剤としてスメクタイトを加えて使用することができる。

【0030】スメクタイトとは、粘土鉱物の一種であり、水や他の溶媒で膨潤し粒子径が非常に小さいことから分散してゾル或はゲルを形成する、層状珪酸塩である。工業的には、ベントナイトからの精製品が商品化されており、化粧品、医薬品、水系塗料等に応用され、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物等とは別に、吸湿性の性能を損なわずに樹脂組成物の増粘剤として使用できることを見出した。

【0031】本発明では、アクリル酸と、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを混合した樹脂組成物100重量部に対し、スメクタイトを1～5重量部の範囲で混合して使用することが好ましい。この範囲より混合するスメクタイトが少ない場合、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート並びに（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物のみのバインダー力で充分ではあるが、短時間で支持体に樹脂組成物を十分に浸み込ませることが困難である。一方、この範囲を超えて多いとき、スメクタイトの増粘性から、樹脂組成物が高粘度になり過ぎて支持体に塗布もしくは含浸できなくなり、又、スメクタイトの成膜性から、吸湿した水分を取り込む空隙

が少なくなり、吸湿性が劣化してしまう。

【0032】本発明の吸放湿性シートは、支持体としてはグラシン紙、上質紙、コーテッド紙等の通常の天然パルプ紙、合成繊維或は合成樹脂フィルムを擬紙化したいわゆる合成紙、繊維構造体（織布、編布、不織布）、ガラスファイバーシートやメタルメッシュシート等無機質シート、合成樹脂フィルム、ガラス、金属面、板或は合板、積層板等が使用される。これらは平面であっても多孔質であっても良い。但し、本発明においては、吸水或は水洗後に乾燥させた後、再度吸放湿性シートとして吸湿性の衰えることなしに使用することができることを特徴とするため、支持体は吸水或は水洗後も形態、組織、構造等を保っている必要があり、耐水性があるものが好ましく用いられる。

【0033】本発明の吸放湿性シートにおいて、高い吸水性が必要な場合には、支持体として繊維構造体や多孔質体等を用いることが好ましい。繊維構造体を支持体とした場合に吸湿した水分の保水機能を発現しているのは、繊維内の分子構造の化学的親水性、及び互いに交絡し合っている繊維間の物理的空隙に由来する。従って、繊維間の空隙は、所謂、水引きを防ぐために3次的に交絡し合っていた方がよい。

【0034】支持体の1つとして用いられる不織布の成形法としては、繊維を熱融着や圧力により交絡させて不織布として成形する乾式法と、湿式抄紙機を用いて繊維を抄紙するようにして抄造し不織布とする、湿式法が挙げられる。本発明の吸放湿性シートに使用する不織布においては、乾式、湿式の両方式で制限されるものではない。中では、湿式法によって得られた不織布は、構成する繊維が互いに3次的によく交絡し合っているために、空隙に柔軟性があり、ある程度保水しても不織布形態が保たれるため、より多くの吸湿量が期待できるうえに、耐水性もあるため好ましく用いられる。

【0035】不織布を支持体とした場合に、更に好ましくは、湿式法により得られた不織布に、水流交絡法による加工が成されているものが使用される。水流交絡法により加工された不織布を使用することで、繊維間の交絡がより強固なものとなることから保水力、耐水性が向上する上に、水流交絡法の特徴である布地の地合の向上が得られることから、手触りのよい吸放湿性シートが得られる。

【0036】支持体としての不織布を形成する繊維としては、例えば、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリアミド（ナイロン）系、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニル及びビニリデン系、ピニロン系、ポリアクリロニトリル系、ポリウレア系、ポリウレタン系、天然及び合成セルロース系等の繊維が挙げられる。又、有機繊維のみでなく、ガラスファイバーのように無機材料を繊維化させた物質を用いても良い。中でも、本発明で好ましく用いられる繊維としては、繊維自身がある程度の

吸水性を持っているポリエステル系繊維もしくはセルロース系繊維、支持体作製において、比較的繊維間を交絡させ易いポリアクリロニトリル系繊維、吸水した後も寸法安定性が優れるガラスファイバー等が挙げられる。より好ましくは、吸放湿性シートを得るための後の工程を鑑みて、耐酸及び耐アルカリ性を有する繊維を用いる事が好ましい。しかしながら、これら以外の繊維を用いても、又、上記繊維を1種或は2種以上を複合して用いても何等差し支えはない。

【0037】用いる繊維の平均繊維度は、0.1~15デニール（d）の範囲であることが好ましい。平均繊維度が0.1d未満の場合、得られる支持体が緻密になり過ぎ、空隙密度が少なくなることから吸湿性を十分に発揮することができず、又、水引きが悪くなることから放湿性も失われ、好ましくない。一方、平均繊維度が15dを超えて大きいと、湿式抄紙時のワイヤーからのピックアップが困難になるばかりか、均一で地合の良いシートが得られず、又、乾式の圧着や熱融着によっても、繊維間の接着面積が減少することから、支持体強度が弱くなるために好ましくない。

【0038】又、繊維に加えてパルプを混合することができる。パルプとしては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプ、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプ等を使用することができる。これらのパルプを混合することで、吸放湿性を向上或は調整させることができる。その配合については、繊維に対して、パルプが0~30重量%の範囲で混合される。パルプがこの範囲を超えて多い場合には、支持体の強度が弱くなり、好ましくない。

【0039】本発明において、支持体を構成する繊維分子に親水性の官能基を担持させるために、アクリル酸を主成分とする樹脂組成物を支持体に塗布もしくは含浸した後、放射線を照射させることで重合架橋が施される。

【0040】電子線照射に用いられる電子線加速器としては、カーテン方式、スキャン方式、ダブルスキャン方式が採用できるが、比較的安価で大出力が容易に得られるカーテン方式が好ましい。

【0041】電子線の加速電圧は、100~1000kV、好ましくは150~300kVであり、照射線量としては1~30Mradである。加速電圧が100kV未満ではエネルギーの透過量が不足し、1000kVを超えるとエネルギー効率が低下して経済的ではない。又、照射線量がこの範囲より小さいと、残存モノマーが多数発生してしまい、吸水性能を十分に発揮できる程の架橋結合が得られない。一方、照射線量がこの範囲を超えて多いと、エネルギー効率が低下するばかりか、架橋結合が密になり過ぎて、十分な保水力を得られなくなる場合がある。

【0042】紫外線照射により架橋結合を施す場合には、アクリル酸或はアクリル酸水溶液に、必要に応じて

光開始剤もしくは増感剤を配合して用いることができる。紫外線の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ等が好適に使用される。

【0043】紫外線照射の場合に用いる光開始剤としては、ジ又はトリクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタールテトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物等があり、アクリル酸溶液との相性、及び紫外線照射装置との適性等の観点から選ばれる。光開始剤の使用量は、アクリル酸溶液に対して、通常0.1～5%の範囲で用いられる。又、光開始剤にハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合もある。

【0044】放射線照射による重合架橋反応はラジカル反応によって進行するため、雰囲気中の酸素濃度に依存することより、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0045】支持体に放射線を照射する方向は、支持体の両面で特に制限されるものではなく、好ましくは、両面ともに照射するのが望ましい。両面への照射は、放射線照射装置の都合上、同時に行うことは困難であるが、片面を照射した後に、未照射の残りの面を照射することで行うことができる。又、片面のみの照射でも差し支えない。更に、放射線を照射した後に、再度、アクリル酸を主成分とする樹脂組成物を塗布もしくは含浸し、放射線照射を行う、という工程の繰り返しをしてもよく、又、この工程の繰り返し回数は、特に限定されるものではない。

【0046】支持体にアクリル酸に由来するカルボキシル基を担持させた場合には、該カルボキシル基の一部或は全部を金属イオンで中和させる必要がある。本発明の吸放湿性シートは、架橋結合により網目構造を生じ、金属イオンを可動イオンとして付与することで高分子電解質となり、高い吸湿、吸水性を有する。この高分子電解質中の可動イオンの浸透圧と、水分中の可動イオンの浸透圧の高低差により、吸放湿性が得られるものである。吸着した水分は、架橋結合により生じた網目構造内に保水される。

【0047】金属イオンの付与は、アクリル酸と、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、及び(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物の内から選ばれる1種を混合した樹脂組成物を用いて架橋結合させて得た支持体に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を塗布もしくは含浸させることで行われる。アルカリ水溶液は、アルカリ金属の水酸化物や重炭酸塩等を水溶させ

ることのできる。好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化銅等或はその水和物等が挙げられる。中でも、吸湿性能の得易さ、工業的入手の容易さ、取扱上の安全性、及び價格的側面から、一価の金属塩を有する水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく用いられる。上記アルカリ水溶液の濃度は、支持体中のカルボキシル基に対して、付与する金属イオンの割合が、少なくとも20モル%以上となるように調製して使用する。

【0048】又、本発明の吸放湿性シートの製造において、アクリル酸を直接中和してアクリル酸塩水溶液とし、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、並びに(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種とを混合することにより、支持体に重合架橋を行う方法を使用してもよい。この方法を採用することによって、支持体にカルボキシル基と金属イオンを、1つの工程で同時に架橋結合させることが可能となる。この方法を用いる場合に、十分な吸放湿性を得るには、金属塩によってカルボキシル基の20%以上が中和されている必要がある。

【0049】以上によって得られた吸放湿性シートは、必要であれば水分を除くために一連の乾燥器を通したり、強制通風路を使用すること等で乾燥させることができる。又、加工処理として、カッター、スリッター等で切断加工してもよく、ユニット等に組み込み、フィルターとして使用してもよい。更に、ひだ折り加工、波型加工をしても破損することがなく、片面或は両断面段ボールを作成し、波型の稜線方向が、平行又は直行するように積層し、或は円筒状に巻き付けハニカム構造体とし、フィルターとして使用することもできる。

【0050】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明の内容は、実施例に限られるものではない。

【0051】実施例に先だって、吸放湿性シートの評価方法を説明する。

〔重合率(%)〕絶乾状態にある、何も処理を施していない支持体の重量と、以下の例により作製された吸放湿性シート試料の重量を秤量し、その重量差の支持体重量に対する割合を重合率(%)とした。

【0052】試験1 〔吸湿性〕20℃、80%RHの条件下に、絶乾させたシートを吊り下げて放置し、吸湿させた。吸湿量を絶乾重量で除した値(%)を吸湿率として、試料の秤量を1分毎に行い、吸湿率が10%以上となる時間を測定した。なお、60分以上経過しても吸湿量が10%に達しない場合は測定を打ち切った。

【0053】試験2 〔脱湿性〕試料を20℃、80%RHの条件下に1時間吊り下げた状態で放置し、秤量し1時間吸湿量を求めた後、80℃の熱風を吹きつけるこ

とで脱湿を行った。脱湿率は、脱湿量を1時間吸湿量で除した値(%)とした。1分毎に秤量を行うことで脱湿率(%)を測定し、脱湿率が50%以上となる時間を測定した。

【0054】試験3 [水洗後吸湿性] 試験1、2を行ったシートを流水中に投げ10分間攪拌した(水洗した)後、絶乾させた。次いで、吸湿率の測定を試験1と同様の方法にて行い評価した。

【0055】試験4 [吸水率(%)] 吸放湿性シートを水に24時間浸漬したときの重量増加率を吸水率(%)とした。ここで吸水率が1000%を超えた試料を優、500~1000%の範囲を良、100~500%の範囲を並とし、100%未満の試料は劣とした。

【0056】試験5 [初期吸湿速度] 20℃、80%RHの条件下に、絶乾させたシートを吊り下げて放置し、吸湿させた。試料の秤量は30秒毎に行い、絶乾直後のシート重量に比べた重量増加を測定し初期吸湿速度として評価した。重量増加がはじまるにあたり、ほとんど誘導期間がなく、一様に吸湿する試料を優として判定した。重量増加を外挿して求めた誘導期間が30秒以内の場合を優、1分以内の場合を並、それよりも長い場合を劣で判定した。

【0057】実施例1

アクリロニトリル繊維(ユニチカ社製、3d×3mm)を湿式抄造することで坪量120g/m²の不織布を得て、これを支持体とした。100%のアクリル酸に、アクリル酸のカルボキシル基の中和度が95%となるように水酸化カリウム水溶液を混合したアクリル酸塩水溶液を準備した。該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対して、ポリアルキレングリコールジアクリレートとして使用したポリエチレングリコールジアクリレート(商品名M-260、東亜合成社製)の混合比率がそれぞれ99/1、90/10、75/25、50/50、25/75の条件で調製した樹脂を作製した。

【0058】実施例2

ヒドロキシアルキルアクリレートとして4-ヒドロキシブチルアクリレート(商品名4HBA、三菱化成製)を用い、実施例1で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対して、混合比率がそれぞれ99/1、90/10、75/25、50/50、25/75の条件で調製した樹脂を作製した。

【0059】実施例3

(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物としてN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(商品名DMAPAA、興人製)を用い、実施例1で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対して、混合比率がそれぞれ99/1、90/10、75/25、50/50、25/75の条件で調製した樹脂を作製した。

【0060】実施例4

(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物として、第4級アンモニウム塩である、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化メチル塩(商品名DMAPAA-Q、興人製)を用い、実施例1で準備した該アクリル酸塩水溶液に対して、混合比率がそれぞれ99/1、90/10、75/25、50/50、25/75の条件で調製した樹脂を作製した。

【0061】実施例1~4で調製した樹脂を支持体に含まれた後、窒素雰囲気(酸素濃度200ppm以下)中で、電子線照射(日新ハイボルトエージ製、商品名キュアトロン)をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が6Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0062】比較例1

実施例1において、アクリル酸に対し、ポリエチレングリコールジアクリレート(商品名M-260、東亜合成社製)の混合比率が、それぞれ100/0、22/78、20/80、0/100の条件で調製した樹脂を使用して吸放湿性シートを得た。

【0063】比較例2

実施例2において、アクリル酸に対し、4-ヒドロキシブチルアクリレート(商品名4HBA、三菱化成製)の混合比率が、それぞれ100/0、22/78、20/80、0/100の条件で調製した樹脂を使用して吸放湿性シートを得た。

【0064】比較例3

実施例3において、アクリル酸に対し、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(商品名DMAPAA、興人製)の混合比率が、それぞれ100/0、22/78、20/80、0/100の条件で調製した樹脂を使用して吸放湿性シートを得た。

【0065】比較例4

実施例4において、アクリル酸に対し、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化メチル塩(商品名DMAPAA-Q、興人製)の混合比率が、それぞれ100/0、22/78、20/80、0/100の条件で調製した樹脂を使用して吸放湿性シートを得た。

【0066】実施例1~4及び比較例1~4で得た吸放湿性シートについて、上述した評価方法に従って評価した結果を表1~2に示す。なお、表中、混合比はアクリル酸/(ポリアルキレングリコールジアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、及び(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物の内から選ばれる1種)との重量比率を示す。

【0067】

【表1】

実施例	混合比 (重量%)	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸 湿速度
実施例 1	99 / 1	301	5	7	11	優	良
	90 / 10	341	6	6	10	優	良
	75 / 25	363	7	6	8	優	良
	50 / 50	398	7	6	8	優	良
	25 / 75	438	8	5	8	良	良
実施例 2	99 / 1	296	5	7	11	優	良
	90 / 10	321	6	6	9	優	良
	75 / 25	358	7	6	7	優	良
	50 / 50	392	7	6	7	優	良
	25 / 75	430	9	6	8	良	良
実施例 3	99 / 1	201	5	7	11	優	良
	90 / 10	258	5	7	10	優	優
	75 / 25	308	5	6	10	優	優
	50 / 50	335	4	7	9	優	優
	25 / 75	368	5	6	9	優	優
実施例 4	99 / 1	190	5	7	11	優	優
	90 / 10	222	5	7	10	優	優
	75 / 25	278	4	7	9	優	優
	50 / 50	300	4	6	9	優	優
	25 / 75	328	5	7	9	優	優

【0068】

* * 【表2】

比較例	混合比 (重量%)	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸 湿速度
比較例 1	100 / 0	198	5	7	45	優	良
	22 / 78	451	9	6	9	優	並
	20 / 80	465	10	6	10	優	並
	0 / 100	512	20	6	20	並	劣
比較例 2	100 / 0	198	5	7	45	優	良
	22 / 78	443	9	6	8	優	並
	20 / 80	454	10	7	10	優	並
	0 / 100	507	24	7	24	並	劣
比較例 3	100 / 0	198	5	7	45	優	良
	22 / 78	380	6	6	11	優	良
	20 / 80	393	7	6	12	優	良
	0 / 100	411	10	7	30	並	並
比較例 4	100 / 0	198	5	7	45	優	良
	22 / 78	373	5	7	11	優	優
	20 / 80	381	5	7	15	優	優
	0 / 100	390	8	7	40	良	良

【0069】 実施例 5

の中和度が95%となるように水酸化ナトリウム水溶液
100%のアクリル酸に、アクリル酸のカルボキシル基 50 を調液し、この水溶液中のアクリル酸に対して、ポリブ

ロビレングリコールジアクリレート（商品名M-270、東亜合成社製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した。

【0070】実施例6

100%のアクリル酸に、アクリル酸のカルボキシル基の中和度が95%となるように水酸化ナトリウム水溶液を調液し、この水溶液中のアクリル酸に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート（商品名HEA、大阪有機化学工業製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した。

【0071】実施例7

100%のアクリル酸に、アクリル酸のカルボキシル基の中和度が95%となるように水酸化ナトリウム水溶液を調液し、この水溶液中のアクリル酸に対して、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート（商品名DMAEA、興人製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した。

【0072】実施例8

100%のアクリル酸に、アクリル酸のカルボキシル基の中和度が95%となるように水酸化ナトリウム水溶液を調液し、この水溶液中のアクリル酸に対して、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル塩（商品名DMAEA-Q、興人製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した。

【0073】上記実施例5～8の樹脂を実施例1で使用したのと同様の支持体に含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルトエージ製、商品名キュアトロン）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が6Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを乾*

* 燥することで吸放湿性シートを得た。

【0074】比較例5

100%のアクリル酸のカルボキシル基を中和せずに、アクリル酸に対して、ポリプロピレングリコールジアクリレート（商品名M-270、東亜合成社製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した以外は、実施例5と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0075】比較例6

100%のアクリル酸のカルボキシル基を中和せずに、アクリル酸に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート（商品名HEA、大阪有機化学工業製）、の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した以外は、実施例6と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0076】比較例7

100%のアクリル酸のカルボキシル基を中和せずに、アクリル酸に対して、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート（商品名DMAEA、興人製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した以外は、実施例7と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0077】比較例8

100%のアクリル酸のカルボキシル基を中和せずに、アクリル酸に対して、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル塩（商品名DMAEA-Q、興人製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した以外は、実施例7と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0078】実施例5～8及び比較例5～8で得た吸放湿性シートについて、上述した評価方法に従って評価した結果を表3に示す。

【0079】

【表3】

実施例／比較例	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸湿速度
実施例5	386	7	6	8	優	良
実施例6	381	7	6	7	優	良
実施例7	341	4	6	9	優	優
実施例8	303	4	6	9	優	優
比較例5	368	20	8	25	並	劣
比較例6	368	24	7	25	並	劣
比較例7	338	10	7	30	並	劣
比較例8	295	9	7	41	良	良

【0080】実施例9

100%のアクリル酸に、水酸化カリウムをカルボキシル基が中和度30、50、70、90%となるようにそれぞれ混合したアクリル酸塩水溶液を準備した。

【0081】該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、ポリエチレンオキサジジアクリレート（商品名PEG400DA、日本化薬製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0082】実施例10

実施例9で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、2-ヒドロキシプロピルアクリレート（商品

40 名HPA、大阪有機化学工業製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0083】実施例11

実施例10で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、N、N-ジメチルアクリルアミド（商品名DMAA、興人製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0084】実施例12

実施例9で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル塩（商品名DMAEA-Q、興人製）の混

合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0085】ガラス繊維（（株）旭硝子製、直径6 μ m \times 10mm）を用いて湿式抄造することにより得られた坪量100g/m²の不織布を支持体として使用し、以上、実施例9～12で用意した樹脂を含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロン）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面について

【0086】実施例13

実施例9で得られた吸放湿性シートを、更にもう一度、同様の条件で樹脂に含浸し、電子線照射を両面について行い、その後このシートを水洗、乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0087】実施例14

実施例10で得られた吸放湿性シートを、更にもう一 *

*度、同様の条件で樹脂に含浸し、電子線照射を両面について行い、その後このシートを水洗、乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0088】実施例15

実施例11で得られた吸放湿性シートを、更にもう一度、同様の条件で樹脂に含浸し、電子線照射を両面について行い、その後このシートを水洗、乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0089】実施例16

実施例12で得られた吸放湿性シートを、更にもう一度、同様の条件で樹脂に含浸し、電子線照射を両面について行い、その後このシートを水洗、乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0090】実施例9～16で得た吸放湿性シートについて、上述した評価方法に従って評価した結果を表4～5に示す。

【0091】

【表4】

実施例	中和度 (%)	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸 湿速度
実施例 9	30	238	10	6	10	良	良
	50	242	8	6	9	優	良
	70	261	8	6	8	優	良
	90	238	7	6	8	優	良
実施例10	30	240	10	6	10	良	良
	50	245	9	6	8	優	良
	70	259	8	6	7	優	良
	90	240	7	6	7	優	良
実施例11	30	224	8	6	10	優	優
	50	231	6	7	10	優	優
	70	248	6	7	9	優	優
	90	236	4	7	9	優	優
実施例12	30	218	6	6	11	優	優
	50	225	5	6	10	優	優
	70	239	4	6	10	優	優
	90	230	4	6	9	優	優

【0092】

※ ※【表5】

実施例	中和度 (%)	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸 湿速度
実施例13	30	263	8	6	9	優	良
	50	298	8	6	8	優	良
	70	335	8	6	8	優	良
	90	300	6	6	6	優	良
実施例14	30	270	8	6	9	優	良
	50	295	8	6	7	優	良
	70	321	7	6	7	優	良
	90	310	5	6	6	優	良
実施例15	30	250	7	7	9	優	優
	50	287	5	7	9	優	優
	70	309	5	7	9	優	優
	90	305	4	8	8	優	優
実施例16	30	246	6	6	10	優	優
	50	275	5	7	9	優	優
	70	300	4	7	9	優	優
	90	292	4	6	9	優	優

【0093】実施例17

100%のアクリル酸に、水酸化カリウムをカルボキシ

ル基が中和度70%となるように混合したアクリル酸塩水溶液を準備した。

【0094】該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、ポリエチレンオキサジドジアクリレート（商品名PEG400DA、日本化薬製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0095】実施例18

実施例17で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、2-ヒドロキシプロピルアクリレート（商品名HPA、大阪有機化学工業製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0096】実施例19

実施例17で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、N、N-ジメチルアクリルアミド（商品名DMAA、興人製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0097】実施例20

実施例17で準備した該アクリル酸塩水溶液中のアクリル酸に対し、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル塩（商品名DMAEA-Q、興人製）の混合比率が50/50の条件となるように樹脂を調製した。

【0098】以上実施例17~20で調製した樹脂100重量部に対して、スメクタイト（コープケミカル（株）製）をそれぞれ2、4、4.8、5、5.2重量部混合して樹脂組成物とした。支持体としては、ポリエチレンテレフタレート繊維（帝人製、1.5d×20mm）を用いて湿式抄造することにより得られた不織布に、水流交絡法による加工処理を施すことで得た、坪量80g/m²の不織布を使用し、上記樹脂組成物を含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロ）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても、同様の条件で電子線の照射を行うことで吸放湿性シートを得た。

【0099】実施例17~20で得た吸放湿性シートについて、上述した評価方法に従って評価した結果を表6に示す。なお、表中、スメクタイトとはスメクタイト含有率（重量部）のことである。

【0100】

20 【表6】

実施例	メタ タイト	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸 湿速度
実施例17	2.0	270	8	6	8	優	良
	4.0	295	8	7	8	優	優
	4.8	330	8	8	8	優	優
	5.0	338	8	9	8	優	優
	5.2	350	7	11	7	優	良
実施例18	2.0	268	8	6	8	優	良
	4.0	300	8	7	8	優	優
	4.8	328	7	8	8	優	優
	5.0	340	7	8	7	優	良
	5.2	355	7	11	7	優	良
実施例19	2.0	246	6	7	7	優	優
	4.0	281	6	7	7	優	優
	4.8	308	5	8	7	優	優
	5.0	315	5	9	7	優	優
	5.2	323	5	11	6	優	良
実施例20	2.0	244	4	8	7	優	優
	4.0	278	6	7	8	優	優
	4.8	299	5	7	8	優	優
	5.0	305	5	9	7	優	優
	5.2	319	5	10	7	優	良

【0101】実施例21

実施例9で用いた支持体に、アクリル酸の50%水溶液に、アクリル酸とポリエチレングリコールジアクリレート（商品名PEG400DA、日本化薬製）の混合比率が50/50の混合樹脂を調製し、含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロン）を加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにしてシート片面に行った後、更に、未照射の面についても、同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを水洗、乾燥した後、規定度2Nの水酸化カリウム水溶液に10分間浸漬後、再度、水洗、乾燥させることで吸放湿性シートを得た。

【0102】実施例22

実施例9で用いた支持体に、アクリル酸の50%水溶液に、アクリル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレート（商品名HPA、大阪有機化学工業製）の混合比率が50

0/50の混合樹脂を調製し使用した以外は、実施例17と全く同様にして吸放湿性シートを得た。

【0103】実施例23

実施例1と同様の不織布を使用して、アクリル酸の50%水溶液に、アクリル酸とポリプロピレンオキサジジアクリレート（商品名APG、新中村化学製）の混合比率が50/50の条件となるように調製した樹脂に、更に、光開始剤（樹脂に対し、2重量%のチバガイギー社製イルガキュア905）をよく混合して得られた樹脂に含浸した。次いで、120W/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ2灯を用いて、シートの両面に対して照射を行った後、このシートを水洗、乾燥し、規定度2Nの水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬後、再度、水洗、乾燥させることで吸放湿性シートを得た。

【0104】実施例24

実施例1と同様の支持体を使用して、100%のアクリル酸に水酸化ナトリウムをカルボキシル基の中和度が9

5%となるように混合し、更にこの溶液中のアクリル酸に対して4-ヒドロキシアルキルアクリレート（商品名4HBA、三菱化成製）を混合比率が50/50となるように調製して得た樹脂に、更に、光開始剤（樹脂に対し、2重量%のチバガイギー社製イルガキュア905）をよく混合して得られた樹脂に含浸した。次いで、120W/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ2灯を用いて、シートの両面に対して照射を行った後、このシートを乾燥させることで吸放湿性シートを得た。

【0105】実施例25

支持体に、アクリロニトリル繊維（ユニチカ社製、3d×3mm）を熱融着させることで得た坪量100g/m²の不織布を使用した以外は、実施例6と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0106】実施例26

支持体に、アクリロニトリル繊維の織布（ユニチカ社製、60g/m²）を使用した以外は、実施例7と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0107】実施例27

アクリロニトリル繊維（ユニチカ社製、3d×3mm）に対して、針葉樹パルプを10重量%混合して、湿式抄造法により不織布（坪量100g/m²）を得た。このシートを用いた以外は、実施例5と同様にして吸放湿性シートを得た。

【0108】実施例28

支持体として、上質紙（三菱製紙製、表紙用紙、坪量150g/m²）を使用した以外は、実施例8と同様にして吸放湿性シートを得た。なお、得られた吸放湿性シートについて、試験1〜5の評価を他の実施例と同様にして行ったが、試験3は、支持体が水洗に耐えられず分解したために、測定を行えなかった。

【0109】実施例29

支持体として、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（ダイアホイル製、O-100、厚さ100μm）を使用し、100%のアクリル酸に、アクリル酸のカルボキシル基の中和度が95%となるように水酸化カリウム水溶液を調液し、この水溶液中のアクリル酸に対して、ポリエチレングリコールジアクリレート（商品名M-260、東亜合成社製）の混合比率が50/50となるように混合して樹脂を作製した。次いで、この樹脂を支持体に含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が6Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0110】実施例30

支持体として、メタルメッシュ（商品名セルメット、住友電工製）を使用し、実施例7と同様の条件で樹脂に含

浸し電子線照射をした後、更にもう一度樹脂に含浸し電子線照射を行った。その後、このシートを乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0111】比較例9

実施例1と同様の不織布を用いて、アクリル酸の50%水溶液に、アクリル酸とポリエチレンオキサイド（和光純薬製）の混合比率が50/50となるように調製した樹脂を含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロン）を加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにしてシート片面に行った後、更に、未照射の面についても、同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを水洗、乾燥し、規定度2Nの水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬後、再度、水洗、乾燥させることで吸放湿性シートを得た。

【0112】比較例10

実施例1と同様の不織布を用いて、アクリル酸の50%水溶液に、アクリル酸とポリプロピレンオキサイド（和光純薬製）の混合比率が50/50となるように調製した樹脂を含浸した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロン）を加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにしてシート片面に行った後、更に、未照射の面についても、同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを水洗、乾燥し、規定度2Nの水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬後、再度、水洗、乾燥させることで吸放湿性シートを得た。

【0113】比較例11

実施例1と同様の支持体に、100%のアクリル酸に水酸化カリウムをカルボキシル基の中和度が95%となるように混合し、更にこの溶液中のアクリル酸に対して1、4-ブタンジオール（和光純薬製）を混合比率が50/50となるように調製して得た樹脂を含浸し、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロン）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0114】比較例12

実施例1と同様の支持体に、100%のアクリル酸に水酸化カリウムをカルボキシル基の中和度が95%となるように混合し、更にこの溶液中のアクリル酸に対してジメチルアミン（和光純薬製）を混合比率が50/50となるように調製して得た樹脂を含浸し、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルテージ製、商品名キュアトロン）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを

乾燥することで吸放湿性シートを得た。

【0115】比較例13

実施例1と同様の支持体に、100%のアクリル酸に水酸化カリウムをカルボキシル基の中和度が95%となるように混合し、更にこの溶液中のアクリル酸に対してカチオン性第4級アンモニウム塩（商品名エレクトロストッパーQN、花王製）を混合比率が50/50となるように調整して得た樹脂を含浸し、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、電子線照射（日新ハイボルトエージ製、商品名キュアトロン）をシート片面に加速電圧200kV、吸収線量が4Mradとなるようにして行った後、更に、未照射の残りの面についても同様の条件で電子線の照射を行った。次いで、このシートを乾燥することで吸放湿性シートを得た。

*

*【0116】比較例14

市販されているポリアクリル酸ナトリウム系の高吸水性繊維（商品名ランシールN-38、日本エクスラン製）を湿式抄造することで、坪量100g/m²の不織布を作製し吸放湿性シートとした。

【0117】比較例15

市販されているポリアクリル酸ナトリウム系の高吸水性シート（商品名D-401、日本触媒製、坪量100g/m²）を吸放湿性シートとして評価を行った。

10 【0118】実施例21~30及び比較例9~15で得た吸放湿性シートについて、上述した評価方法に従って評価した結果を表7に示す。

【0119】

【表7】

実施例	重合率 (%)	吸湿性 (分)	脱湿性 (分)	水洗後 (分)	吸水率	初期吸湿速度
実施例21	286	10	6	10	優	良
実施例22	281	10	6	10	優	良
実施例23	248	10	6	11	優	良
実施例24	240	10	6	10	良	良
実施例25	360	9	6	9	優	良
実施例26	290	8	6	10	良	優
実施例27	340	6	11	17	優	優
実施例28	270	10	10	—	優	優
実施例29	203	10	10	35	並	良
実施例30	216	14	10	19	並	良
比較例9	176	10	6	60	良	良
比較例10	181	10	7	60	良	良
比較例11	258	10	7	60	良	良
比較例12	143	9	9	60	良	優
比較例13	117	8	10	60	良	優
比較例14	—	18	40	18	良	良
比較例15	—	10	28	10	良	良

【0120】評価・実施例において作製された吸放湿性シートは、吸湿性試験における結果は良好であり、吸湿量、吸湿速度について優れた結果を得た。支持体に重合架橋させた親水性基は、①ポリアルキレングリコールジアクリレート、②ヒドロキシルアルキルアクリレート、並びに③（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の効果により、重合率として高い値を示し、且つ、吸放湿性シート作製及び使用過程における水洗、乾燥を行っても支持体から流出することなく優れた性能を示した。又、（メタ）アクリロイル基を1つ以上有するアミン化合物が第4級アンモニウム塩である場合にも優れた効果が現れ、

支持体によっても、繊維構造体を用いた場合の優れた性能は顕著であった。又、実施例においては、脱湿率、初期吸湿速度においても優れた性能を示し、市販の吸水性繊維を不織布加工して得た場合と比較しても、優れた吸湿率、脱湿率、初期吸湿速度を示した。

【0121】

【発明の効果】本発明の吸放湿性シートは、評価からも明らかなように、吸水量だけでなく、吸湿性、脱湿性、及びその速度に優れている。又、これらの特性を有することから、加湿器用吸水材、結露吸水材、空調熱交換用セパレーター等、種々の用途に適しており、工業的価値の高いものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08F 290/06

C08J 5/10

D21H 19/24

識別記号

MRS

CEZ

庁内整理番号

7310-4F

F I

技術表示箇所

- (31)優先権主張番号 特願平5-318663
(32)優先日 平 5 (1993)12月17日
(33)優先権主張国 日本 (J P)